

## Coated active particles for detergents, set free at appropriate temperature - obtained by dispersing particles with melt of coating material and granulating at below melting range

Patent Number : **DE19727073**

International patents classification : C11D-017/00 C11D-001/83 C11D-003/39 C11D-011/00

• **Abstract :**

DE19727073 A Production of coated solid particles comprises cooling a dispersion of particles in a melt of a room-temperature solid, water-insoluble coating material and then granulating at a temperature within the plastic solidifying range of the melt, the particles having a minimum size of at least 0.05 (especially at least 0.1) mm.

The coated particles are claimed per se.

USE - The particles are used in cleaning agents e.g. detergents, especially in cleaning hard surfaces, i.e. in dishwasher machines or in washing-up liquids (claimed).

ADVANTAGE - The particles are rapidly and completely set free from the coating when the temperature exceeds the lower limit of the melting range. Less than 30 wt.% is set free in water at temperatures after 10 minutes at within 6 deg. C below the lower melting limit. (Dwg.0/3)

• **Publication data :**

Patent Family : DE19727073 A1 19990107 DW1999-07 C11D-017/00 12p \* AP: 1997DE-1027073 19970625

WO9900476 A1 19990107 DW1999-08 C11D-017/00 Ger AP: 1998WO-EP03654 19980617 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Priority N° : 1997DE-1027073 19970625

Covered countries : 20

Publications count : 2

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : GASSENMEIER T; MILLHOFF J; HAERER J; MOELLER T; NITSCH C

• **Accession codes :**

Accession N° : 1999-071621 [07]

Sec. Acc. n° CPI : C1999-021468

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: D11-D01A D11-D01B  
D11-D03

Derwent Classes : D25

• **Update codes :**

Basic update code : 1999-07

Equiv. update code : 1999-08

9) **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

12) **Offenlegungsschrift**  
10) **DE 197 27 073 A 1**

51) Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 11 D 17/00**  
C 11 D 1/83

21) Aktenzeichen: 197 27 073.5  
22) Anmeldetag: 25. 6. 97  
43) Offenlegungstag: 7. 1. 99

71) Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

74) Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 40474  
Düsseldorf

72) Erfinder:  
Gassenmeier, Thomas, Dr., 40229 Düsseldorf, DE;  
Millhoff, Jürgen, 40211 Düsseldorf, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- 54) Umhüllte Reinigungsmittelkomponente
- 57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung umhüllter Feststoffpartikel sowie umhüllte Feststoffpartikel, wobei als Umhüllung ein Material mit einem plastischen Erstarrungsbereich und einem Schmelzbereich zwischen 45°C und 75°C eingesetzt wird. Die zu umhüllenden Feststoffpartikel müssen dabei eine Teilchengröße von nicht weniger als 0,05 mm, insbesondere nicht weniger als 0,1 mm aufweisen. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung umhüllter Feststoffpartikel in Reinigungsmitteln.

**DE 197 27 073 A 1**

**DE 197 27 073 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer umhüllten Reinigungsmittelkomponente, wobei die Umhüllung aus einem nicht wasserlöslichen Stoff besteht, der einen plastischen Erstarrungsbereich aufweist. Weiterhin betrifft die Erfindung solche umhüllten Reinigungsmittelkomponenten sowie ihre Verwendung in Reinigungsmitteln, insbesondere in Waschmitteln, Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, maschinellen Geschirrspülmitteln oder Handgeschirrspülmitteln.

Moderne Reinigungsmittel enthalten eine Vielzahl von Komponenten, die jeweils spezifische, entweder den Reinigungsvorgang unterstützende Wirkungen aufweisen oder andere Aufgaben (beispielsweise Geruchsverbesserung) wahrnehmen. Neben den üblicherweise in Reinigungsmitteln vorliegenden anionischen, nichtionischen und/oder kationischen Tensiden können beispielsweise Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Duftstoffe und/oder weitere Zusatzstoffe enthalten sein.

Reinigungsmittel werden in der Regel verdünnt angewendet, d. h., der eigentliche Reinigungsvorgang wird mit Hilfe einer verdünnten wäßrigen Lösung des Reinigungsmittels (Reinigungsflotte) durchgeführt. In der Regel weist die Reinigungsflotte eine erhöhte Temperatur auf, in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet des Reinigungsmittels liegt die Temperaturspanne üblicherweise in einem Bereich von 40°C bis etwa 95°C. Reinigungsflotten mit niedrigen Temperaturen findet man üblicherweise dort, wo der Anwender in manuellen Kontakt mit der Reinigungsflotte tritt (Handgeschirrspülmittel, Putzmittel).

Höhere Temperaturen findet man beispielsweise überall dort, wo der Reinigungsvorgang maschinell durchgeführt wird (maschinelle Geschirrspülmittel, Waschmittel).

Während die Vielzahl der im Reinigungsmittel vorliegenden Komponenten in der Regel eine gute Reinigungskraft des Mittels bei unterschiedlichen Temperaturen und verschiedensten Anschmutzungen gewährleistet, kommt es jedoch häufig zu Kompatibilitätsproblemen zwischen einzelnen Komponenten. So wird beispielsweise die Aktivität von Enzymen, die zum Beispiel zum Ablösen von proteinhaltigen Anschmutzungen im Reinigungsmittel enthalten sind, durch gleichzeitig aktiviertes Bleichmittel gemindert. Deshalb müssen entweder dem Reinigungsmittel mehr Enzyme zugesetzt werden um eine hohe Reinigungskraft zu erhalten, oder das Reinigungsmittel zeigt eine schlechtere Reinigungswirkung als nach der Menge des eingesetzten Enzyms eigentlich zu erwarten gewesen wäre.

Unter Umständen kann auch die Empfindlichkeit einzelner Komponenten äußeren Einflüssen gegenüber, beispielsweise gegenüber Luftfeuchtigkeit, problematisch sein. So können beispielsweise Bleichmittel wie Percarbonate durch Feuchtigkeit, thermische Einflüsse und Wechselwirkungen mit anderen Komponenten des im Reinigungsmittel vorliegenden Stoffgemischs abgebaut werden, was zu einem Verlust an Bleichwirkung führt.

Ist im Reinigungsmittel ein Bleichmittel enthalten (was in der Regel zumindest bei einigen Waschmitteln und insbesondere bei maschinellen Geschirrspülmitteln der Fall ist), liegt zusätzlich in der Regel ein sogenannter Bleichaktivator vor, der eine Freisetzung des Bleichmittels (des Aktivsauerstoffs) schon bei geringen Temperaturen bewirkt. Liegen Bleichmittel und Aktivator im Reinigungsmittel nebeneinander vor, so kann es bei Einfluß von Feuchtigkeit schon während der Lagerung zu einer Zersetzung des Bleichmittels kommen, was wiederum zu einem Verlust an Bleichaktivität für das Reinigungsmittel führt.

Eine besonders kritische Situation für das Zusammenspiel

verschiedener im Reinigungsmittel enthaltener Substanzen besteht dann, wenn es sich bei dem Reinigungsmittel um ein flüssig formuliertes Reinigungsmittel handelt, das in der Regel zumindest geringe Anteile an Wasser enthält. Hier treten die bei pulverförmigen Reinigungsmitteln oder bei granulierten Reinigungsmitteln beobachtbaren, im wesentlichen durch Luftfeuchtigkeit hervorgerufenen Einflüsse durch den Wassergehalt des flüssig formulierten Reinigungsmittels im verstärkten Maße auf. Solche Wechselwirkungen sind üblicherweise nicht erwünscht.

Es ist bei herkömmlichen Reinigungsmitteln, insbesondere bei solchen die bei hoher Temperatur eingesetzt werden (maschinelle Reinigungsmittel wie beispielsweise maschinelle Geschirrspülmittel oder Waschmittel) die Regel, daß manche Reinigungsmittelkomponenten ihre Wirksamkeit hauptsächlich in niedrigeren Temperaturbereichen entfalten (beispielsweise Enzyme) oder durch bestimmte aggressive Inhaltsstoffe, beispielsweise Bleichmittel oder Waschalkalien, in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt werden. Neben den schon genannten Enzymen zählen beispielsweise auch Duftstoffe zu dieser Gruppe. Auch in diesem Fall erweist es sich als Nachteil, daß bestimmte Reinigungsmittelkomponenten zusammen mit anderen Reinigungsmittelkomponenten gleichzeitig ihre Aktivität entfalten, was zu einer gegenseitigen Wirksamkeitsverminderung und schlimmstenfalls zur völligen Blockade des Wirkmechanismus einzelner Komponenten führen kann.

Um die genannten Nachteile auszuschließen oder zumindest in ihrer Auswirkung abzuschwächen, ist daher eine Zubereitungsform für ein Reinigungsmittel ideal, welche bestimmte Stoffe (beispielsweise aggressive Stoffe oder empfindliche Stoffe) für eine bestimmte Zeit in einer Form zurückhält, die gegenüber den schon gelösten Bestandteilen der Waschmittelflotte indifferent ist und welche die Stoffe erst zu einem späteren Zeitpunkt, beispielsweise wenn die Reinigungsfunktion der bereits gelösten Komponenten beendet ist, freisetzt. Idealerweise sollte die Freisetzung dann jedoch rasch und quantitativ verlaufen, um einen möglichst hohen Anteil des Wirkstoffes, vorzugsweise den gesamten Wirkstoff, zu nutzen. Als geeigneter Parameter zur Auslösung dieser Freisetzung bietet sich beispielsweise die Temperatur der Reinigungsflotte an.

Es hat in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, einzelne Reinigungsmittelkomponenten gegenüber äußeren Einflüssen durch verschiedene Verfahren zu isolieren.

Die DE-A 41 29 242 beschreibt ein lagerstabil verkapseltes Natriumpercarbonat und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Dabei soll wasserfreies, festes Natriumpercarbonat mit einem hydrophobierenden Schutzmantel eines bei Raumtemperatur festen Beschichtungsmaterials umhüllt werden. Die Umhüllung selbst geschieht dadurch, daß das feinteilige Natriumpercarbonat durch eine Sprühnebelzone des geschmolzenen Beschichtungsmittels geschleudert wird. Im Anschluß an den Kontakt mit dem geschmolzenen Überzugsmaterial wird das frisch überzogene Gut durch einen Kühlgasstrom aufgenommen, der zu einer sofortigen Erstarrung der Umhüllung führt.

Die EP-A 0 131 269 betrifft Metallchelatkomplexe enthaltende Granulate und Verfahren zu ihrer Herstellung. Es wird ein Verfahren zur Umhüllung von Metallchelatkomplexen der Ethylendiamintetraessigsäure ( $H_4EDTA$ ) beschrieben, bei dem die pulverisierten Metallchelatkomplexe mit der Schmelze der Umhüllung gemischt und homogenisiert werden. Die flüssige Dispersion wird anschließend in einer Pastillieranlage oder in einer Verschuppungsanlage zu relativ großen Pastillen oder Schuppen weiterverarbeitet. Ebenfalls erwähnt wird eine Verarbeitung des schmelzflüssigen Gemischs aus Bindemittel und Metallchelatkomplex in

Strang- und Lochpressen oder in Extrudern. Die so erhältlichen Produkte werden dahingehend beschrieben, daß sie sich in Wasser langsamer als die reinen Metallchelatkomplexe auflösen. Es wird von einer Verzögerungswirkung gesprochen, der Einfluß der Umgebungstemperatur wird in der Druckschrift nicht erwähnt.

Die US-A 5,258,132 beschreibt Partikel, die mit einem einlagigen Überzug aus Paraffinwachs mit einem Schmelzpunkt von etwa 40 bis 50°C versehen sind. Die Herstellung der überzogenen Partikel erfolgt durch Sprühbeschichtung, bei der ein Fließbett mit festen Partikeln entweder von oben oder von unten mit dem geschmolzenen Paraffinwachs behandelt wird.

Die WO 95/30735 betrifft ebenfalls feste, mit einem bei Raumtemperatur festen Überzug umhüllte Partikel, deren Überzug aus einem Polyvinylether/Paraffinwachs-Gemisch besteht. Der Auftrag des Überzugs erfolgt durch Sprühauftrag im Fließbett.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Umhüllung von festen, in der Regel wasserlöslichen oder zumindest wasserdispersierbaren Partikeln mit bei Raumtemperatur festen Umhüllungsmitteln weisen bei näherer Betrachtung jedoch verschiedene Nachteile auf.

Die verbreitete Methode der Sprühbeschichtung ergibt zwar außerordentlich feinteilige umhüllte Partikel, in der Regel ist die Umhüllung jedoch nicht völlig dicht, so daß bereits beim Eintrag in Wasser Wirksubstanz freigesetzt wird. In der Regel werden bei der Sprühbeschichtung Ecken und Kanten des üblicherweise unregelmäßig geformten, festen Substrats nur unvollständig von der Umhüllung bedeckt. Dies führt beim Eintrag in Wasser in der Regel dazu, daß schnell relativ viel der umhüllten Wirksubstanz in das umgebende Wasser austreten kann und der gewünschte Effekt damit gar nicht, oder nur in abgeschwächter Form eintritt.

Aufgabe der Erfindung war es daher ein Verfahren zu finden, durch das sich Reinigungsmittelkomponenten mit einer nicht wasserlöslichen Umhüllung überziehen lassen, so daß in wäßriger Umgebung die umhüllte, in der Regel wasserlösliche oder zumindest wasserdispersierbare Komponente unterhalb einer bestimmten Temperatur nur sehr langsam oder nur bis zu einem bestimmten Prozentsatz freigegeben wird. Im Idealfall erfolgt unterhalb einer bestimmten Temperatur überhaupt keine Freisetzung. Weiterhin war es Aufgabe der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer umhüllten Reinigungsmittelkomponente zur Verfügung zu stellen, bei dem die umhüllte Reinigungsmittelkomponente in wäßriger Umgebung bei Erhöhung der Wassertemperatur auf einen Wert oberhalb der Untergrenze des Schmelzbereichs der Umhüllung den Inhalt möglichst rasch und möglichst vollständig freigibt.

Es wurde nun gefunden, daß das Verfahren der Schmelzeinbettung mit einer anschließenden Granulierungsstufe in einem Temperaturbereich, bei der sich die Umhüllung im plastischen Erstarrungsbereich befindet, zu umhüllten Feststoffpartikeln führt, welche die oben genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die umhüllten Feststoffpartikel nur dann bei einer Überschreitung der Untergrenze des Schmelzbereichs der Umhüllung besonders rasch und vollständig freigesetzt werden, wenn sie bezüglich ihrer Teilchengröße, insbesondere auch bezüglich ihrer Kristallinität, bestimmte Kriterien erfüllen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung umhüllter Feststoffpartikel, bei dem die Feststoffpartikel in der Schmelze eines bei Raumtemperatur festen, weitgehend wasserunlöslichen Stoffes (Umhüllung), der einen plastischen Erstarrungsbereich aufweist, dispergiert werden, die Dispersion abgekühlt, und bei einer Tem-

peratur, die im plastischen Erstarrungsbereich der Umhüllung liegt, granuliert wird, wobei die Feststoffpartikel einen Teilchendurchmesser von mindestens 0,05 mm aufweisen.

An die Umhüllung der Feststoffpartikel werden verschiedene Anforderungen gestellt, die zum einen das Schmelzbeziehungsweise Erstarrungsverhalten, zum anderen jedoch auch die Materialeigenschaften der Umhüllung im erstarrten Bereich bei Umgebungstemperatur betreffen. Da die Umhüllung die darin eingeschlossenen Feststoffpartikel bei Transport oder Lagerung dauerhaft gegen Umgebungseinflüsse schützen soll, muß sie eine hohe Stabilität gegenüber beispielsweise bei Transport oder Umfüllvorgängen auftretenden Stoßbelastungen, insbesondere Zusammenstoßen mit anderen Partikeln oder Gefäßwänden, aufweisen. Die Umhüllung sollte also entweder zumindest teilweise elastische oder zumindest plastische Eigenschaften aufweisen, um auf eine auftretende Stoßbelastung durch elastische oder plastische Verformung zu reagieren und nicht zu zerbrechen. Die Umhüllung sollte einen Schmelzbereich (Erstarrungsbereich) in einem solchen Temperaturbereich aufweisen, bei dem die zu umhüllenden Feststoffpartikel keiner zu hohen thermischen Belastung ausgesetzt werden. Andererseits muß der Schmelzbereich jedoch ausreichend hoch sein, um bei zumindest leicht erhöhter Temperatur noch einen wirksamen Schutz für die eingeschlossenen Partikel zu bieten.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Umhüllung keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweist.

Die Umhüllung weist vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C, besonders bevorzugt zwischen etwa 50°C und etwa 60°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs.

Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden.

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen bei-

spielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der erfindungsgemäß umhüllten Feststoffpartikel kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der Umhüllung einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

Bevorzugt enthält die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Umhüllung im überwiegenden Anteil Paraffinwachs. Das heißt, daß wenigstens 50 Gew.-% der Umhüllung, vorzugsweise mehr, aus Paraffinwachs bestehen. Besonders geeignet sind Paraffinwachsgehalte in der Umhüllung von etwa 60 Gew.-%, etwa 70 Gew.-% oder etwa 80 Gew.-%, wobei noch höhere Anteile von beispielsweise mehr als 90 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Umhüllung ausschließlich aus Paraffinwachs.

Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsumgebung keine Hydrolyse der Wachse stattfindet (wie sie beispielsweise bei den Wachsestern zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolysierbaren Gruppen enthält.

Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alkanen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Das erfindungsgemäß einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von mehr als 60°C auf. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffin können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstände auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände führen in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden.

Die erfindungsgemäße Umhüllung enthält bevorzugt mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzpunkt von etwa 50°C bis etwa 55°C.

Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachses an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der Umhüllung gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Schutz der umhüllten Feststoffpartikel führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachsbestandteilen können zu einer Schwächung der Umhüllung führen, wodurch Poren geöffnet werden und die umhüllten Feststoffpartikel den Eingangs genannten Umgebungseinflüssen ausgesetzt werden.

Bei außergewöhnlich niedrigen Temperaturen, beispielsweise bei Temperaturen unter 0°C, kann die Umhüllung bei Stoßbelastung oder Reibung zerbrechen. Um die Stabilität bei solch niedrigen Temperaturen zu verbessern, können der Umhüllung gegebenenfalls Additive zugemischt werden. Geeignete Additive müssen sich vollständig mit dem geschmolzenen Wachs vermischen lassen, dürfen den Schmelzbereich der Umhüllung nicht signifikant ändern

müssen die Elastizität der Umhüllung bei tiefen Temperaturen verbessern, dürfen die Durchlässigkeit der Umhüllung gegenüber Wasser oder Feuchtigkeit im allgemeinen nicht erhöhen und dürfen die Viskosität der Schmelze des Umhüllungsmaterials nicht soweit erhöhen, daß eine Verarbeitung erschwert oder gar unmöglich wird. Geeignete Additive, welche die Sprödigkeit einer im wesentlichen aus Paraffin bestehenden Umhüllung bei tiefen Temperaturen herabsetzen, sind beispielsweise EVA-Copolymere, hydrierte Harzsäuremethylester, Polyethylen oder Copolymere aus Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Ein weiteres zweckmäßiges Additiv bei der Verwendung von Paraffin als Umhüllung ist der Zusatz einer geringen Menge eines Tensids, beispielsweise eines C<sub>12-18</sub>-Fettalkoholsulfats. Dieser Zusatz bewirkt eine bessere Benetzung des einzubettenden Materials durch die Umhüllung. Vorteilhaft ist ein Zusatz des Additivs in einer Menge von etwa < 5 Gew.-%, bevorzugt < etwa 2 Gew.-%, bezogen auf die Umhüllung. Der Zusatz eines Additivs kann in vielen Fällen dazu führen, daß auch Feststoffpartikel umhüllt werden können, die ohne Additivzusatz in der Regel nach dem Schmelzen des Umhüllungsmaterials einen zähen, plastischen Körper aus Paraffin und teilgelöstem Feststoffpartikel bilden.

Die Umhüllung kann neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. Grundsätzlich sollte das die Umhüllung bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die Umhüllung wenigstens weitgehend wasserunlöslich ist. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

In jedem Fall sollte die Umhüllung jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der umhüllten Feststoffpartikel möglichst weitgehend zu vermeiden.

Der Begriff "Feststoffpartikel", wie er im Rahmen des vorliegenden Textes gebraucht wird, bezieht sich grundsätzlich auf jede Form fester Materialien die zum Schutz vor äußeren Einflüssen in eine Umhüllung, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschrieben wird, eingebettet werden können. Die Feststoffpartikel weisen dabei einen Teilchendurchmesser von mindestens 0,05 mm auf, vorzugsweise liegt der Teilchendurchmesser jedoch darüber, beispielsweise zwischen etwa 0,1 und etwa 0,3 mm und besonders bevorzugt zwischen etwa 0,15 und etwa 0,25 mm (bestimmt durch Siebanalyse).

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung dabei in einigen Fällen besonders bevorzugt, wenn die einzelnen Teilchen, d. h. die zu umhüllenden Feststoffpartikel, dabei in kristalliner Form vorliegen.

Vorzugsweise bezieht sich der Begriff "Feststoffpartikel" jedoch auf solche Feststoffe, die üblicherweise im Rahmen einer Anwendung als Bestandteil eines Reinigungsmittels eingesetzt werden. Insbesondere bezieht sich der Begriff "Feststoffpartikel" auf solche Reinigungsmittelkomponenten, die gegenüber äußeren Einflüssen, beispielsweise gegenüber Feuchtigkeit, auch in Form von Luftfeuchtigkeit, instabil sind, oder eine Inkompatibilität mit mindestens einer weiteren im Reinigungsmittel vorliegenden Komponente aufweisen. Solche Feststoffpartikel umfassen beispielsweise Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Tenside und/oder Duftstoffe, sind aber nicht darauf beschränkt.

Die Feststoffpartikel selbst bilden etwa 10 bis etwa 90 Gew.-% der gesamten Masse der umhüllten Feststoffpartikel. Den zu 100 Gew.-% fehlenden Anteil stellt in der Regel die Umhüllung. Es ist denkbar, daß die gesamte Umhüllung nicht nur aus einer Schicht besteht, sondern daß ge-

benenfalls auch mehrere Schichten unterschiedlicher Substanzen als Umhüllung aufgetragen werden. Dies kann beispielsweise geschehen, um neben einem temperaturabhängigen Auflösungsvorgang noch weitere Parameter (beispielsweise geringe anfängliche Wasserlöslichkeit oder die Härte der äußeren Umhüllung) der Umhüllung zu beeinflussen. Der Begriff "Umhüllung" umfaßt im Rahmen des vorliegenden Textes auch solche aus zwei oder mehr Schichten aufgebauten Umhüllungen, insofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

Vorzugsweise beträgt der Anteil der Feststoffpartikel an der Gesamtmasse der umhüllten Feststoffpartikel etwa 30 Gew.-% bis etwa 75 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 35 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-%.

Als Feststoffpartikel kommen insbesondere die nachfolgend aufgezählten Substanzen in Betracht. Die erfindungsgemäßen, umhüllten Feststoffpartikel sind in jeder Art von Reinigungsmitteln einsetzbar, in denen eine Komponente gegenüber äußeren Einflüssen oder weiteren im Gemisch der Komponente vorliegenden Substanzen geschützt werden muß.

Als Feststoffpartikel kommen beispielsweise Bleichmittel in Betracht. Als Bleichmittel können beispielsweise Chlor oder Brom freisetzende Substanzen oder Peroxide, vorzugsweise organische Peroxide oder anorganische Peroxide, die letzteren vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze eingesetzt werden.

Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Wasserfreie, wasserlösliche anorganische Salze sind ebenfalls als Bleichmittel geeignet, so z. B. Lithium-, Natrium- oder Calciumhypochlorit und -hypobromit. Chloriertes Trinatriumphosphat ist ein weiteres, als Bleichmittel geeignetes Material.

Organische Persäuren und Diacylperoxide können ebenfalls als Bleichmittel eingesetzt werden. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Persäuren sind Feststoffe, und in einem Temperaturbereich, der dem Schmelzbereich der Umhüllung entspricht, beziehungsweise noch etwas über diesem Schmelzbereich liegt (etwa bis zu 10°C oberhalb des Schmelzbereichs) stabil. Typische Monoperoxysäuren sind beispielsweise Alkyl- und Arylperoxysäuren wie Peroxybenzoesäure und deren am Benzolring substituierte Analoga, aliphatische und substituierte aliphatische Monoperoxysäuren, beispielsweise Peroxylaurinsäure oder Peroxystearinsäure, Alkyldiperoxysäuren und Aryldiperoxysäuren wie 1,12-Diperoxydodecansäure, 1,9-Diperoxybrassidylsäure, Diperoxysebacylsäure und Diperoxyisophthalsäure. Zu den im Rahmen der Erfindung einsetzbaren Aryldiperoxysäuren zählt beispielsweise Dibenzoylperoxid.

Zu den anorganischen Peroxyverbindungen die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind, zählen beispielsweise Monopersulfate, Perborate, und Percarbonate. Die anorganischen Peroxyverbindungen werden in der Regel als Alkalisalze eingesetzt, vorzugsweise als Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze.

Als Enzyme, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Proteasen, Amylasen, Lipasen und Oxidasen in Frage.

Ebenfalls als Feststoffpartikel im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet sind Bleichkatalysatoren. Hierzu

zählen beispielsweise Mangansalzverbindungen oder -komplexe, Azirdrinverbindungen oder Sulfoniminverbindungen. Die Katalysatoren sind zur Anwendung im Rahmen der vorliegenden Verbindung vorzugsweise auf einem Substrat als Trägerkomponente adsorbiert oder zumindest mit dieser vermischt, um die im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgeschriebene Teilchengröße zu erreichen.

Insbesondere Bleichaktivatoren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Feststoffpartikel geeignet. Bleichaktivatoren werden Bleichmittel enthaltenden Reinigungsmitteln zugesetzt, da die aktivsauerstoffhaltigen Bleichmittel den Aktivsauerstoff in der Regel erst bei erhöhten Temperaturen freisetzen. Die Bleichaktivatoren ermöglichen damit schon bei relativ niedriger Temperatur (im Vergleich zur ohne Aktivatoren benötigten Temperatur) eine beschleunigte Freisetzung des Aktivsauerstoffs aus dem aktivsauerstoffhaltigen Salz, wie sie beispielsweise bei maschinell anzuwendenden Reinigungsmitteln, beispielsweise bei maschinellen Geschirrspülmitteln oder Waschmitteln, erforderlich ist. In der Regel liegt diese Temperatur etwa oberhalb 50°C, bevorzugt bei etwa 60°C. Als Bleichaktivatoren sind im Rahmen der Erfindung beispielsweise Pentaacetylglucose (PAG), 1,5-Diacetyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DAHT) und Isatosäureamid (ISA) einsetzbar. Besonders bevorzugt zum Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren ist jedoch N,N,N',N'-Tetraacetylthyldiamin (TAED).

Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Feststoffpartikel einsetzbar sind beispielsweise Bleichmittelstabilisatoren. Zu den Bleichmittelstabilisatoren zählen insbesondere Phosphonate, Borate beziehungsweise Metaborate und Metasilicate, sowie Magnesiumsalze, beispielsweise Magnesiumsulfat.

Gegebenenfalls kann es auch erforderlich sein als Feststoffpartikel Tenside einzusetzen. So können beispielsweise bei gleichzeitigem Vorliegen von chlorhaltigen Bleichmitteln und nichtionischen Tensiden, insbesondere alkoxylierten Alkoholen, Wechselwirkungen zwischen Bleichmittel und Tensid auftreten. In einem solchen Fall können z. B. die Tenside verkapselt werden. Mit der Verkapselung von Tensiden ist beispielsweise auch die Möglichkeit gegeben, kationische und anionische Tenside in einem einzigen Reinigungsmittel einzusetzen, ohne daß direkte Wechselwirkungen zwischen den beiden unterschiedlichen Tensidtypen auftreten. Als anionische, kationische oder nichtionische Tenside können alle üblicherweise in Reinigungsmitteln eingesetzten Tensidtypen benutzt werden, vorausgesetzt, es sind Feststoffe oder sie sind in eine feste Form gebracht worden (beispielsweise durch Adsorption auf einem Träger) und weisen eine Teilchengröße von mehr als 0,05 mm, vorzugsweise mehr als 0,1 mm, auf.

Gegebenenfalls ist es auch möglich im Rahmen der vorliegenden Erfindung flüssige oder zumindest pastenförmige Substanzen zu umhüllen. Hierzu werden die flüssigen beziehungsweise erforderlichenfalls die pastenförmigen Substanzen auf einem geeigneten Trägermaterial adsorbiert, so daß das Adsorbat die erfindungsgemäßen Bedingungen bezüglich Aggregatzustand und Teilchengröße erfüllt.

Zum Aufbringen der Umhüllung auf die Feststoffpartikel sind unterschiedliche Verfahren denkbar. Ein weitverbreitetes und aus dem Stand der Technik seit langem bekanntes Verfahren stellt das sogenannte "Coating" dar. Bei diesem Verfahren werden in der Regel äußerst feinteilige Feststoffe, beispielsweise in einer Fließbettanordnung oder in einer Wirbelschicht, mit einer geschmolzenen Überzugsmasse besprüht, bzw. mit einem Nebel aus geschmolzener Umhüllungsmasse in Kontakt gebracht. Hierbei werden die Feststoffe im wesentlichen in Form ihrer Einzelpartikel jeweils mit der Umhüllungsschicht umhüllt. Bei genauerer (bei-

spielsweise mikroskopischer) Betrachtung einzelnen umhüllter Partikel stellt man jedoch fest, daß die Umhüllung die einzelnen Partikel aufgrund deren in der Regel unregelmäßigen Form nicht vollständig umhüllt. Dadurch sind Teile des eingeschlossenen Feststoffs immer noch Umgebungseinflüssen ausgesetzt, was insbesondere beim Einbringen der nicht vollständig umhüllten Feststoffe in eine wäßrige Umgebung zu Tage tritt. Da das Wasser durch die nicht vollständige Umhüllung zumindest teilweise ungehinderten Zutritt zum Feststoff hat, zeigen auf diese konventionelle Weise umhüllte Feststoffpartikel in der Regel lediglich ein zeitverzögertes Lösungsverhalten in wäßriger Umgebung bei einer unterhalb des Schmelzpunkts der Umhüllung liegenden Temperatur, eine vollständige Unterdrückung der Freisetzung des umhüllten Materials bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts der Umhüllung oder eine zumindest nach anfänglichem Ansteigen schnell beendete Freisetzung läßt sich auf diese Weise in der Regel nicht erreichen.

Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Einbettung der Feststoffpartikel das Verfahren der Schmelzeinbettung gewählt. Hierbei wird der zu umhüllende Feststoff zunächst in einer Schmelze des Umhüllungsmaterials dispergiert. Die Temperatur der Schmelze muß dabei zwei Bedingungen erfüllen. Zum einen muß sie ausreichend hoch sein, um eine während des Dispersionsvorgangs möglichst niedrigviskose Schmelze zu erzeugen. Zum anderen muß sie jedoch einen ausreichenden Abstand von derjenigen Temperatur haben, die bei dem zu umhüllenden Feststoff eine chemische Reaktion, beispielsweise Zersetzung, auslöst. Durch die Dispersion des zu umhüllenden Materials in der Schmelze des Umhüllungsmaterials bedingt, wird das umhüllende Material zunächst im wesentlichen vollständig vom Umhüllungsmaterial umschlossen. Dies ist eine Grundvoraussetzung um im wesentlichen vollständig umhüllte Feststoffpartikel zu erhalten.

In einem nächsten Schritt wird die Dispersion auf eine Temperatur abgekühlt, die in etwa im plastischen Erstarrungsbereich der Schmelze liegt. Unter einem plastischen Erstarrungsbereich wird ein Bereich verstanden, bei dem die Schmelze zum einen eine ausreichend hohe Viskosität aufweist um die darin dispergierten Feststoffpartikel in einer stabilen Dispersion zu halten, zum anderen noch genügend Plastizität und Fließfähigkeit aufweist um, ohne zu brechen oder zu reißen, leicht verformbar und scherbär zu sein.

Dabei kann die Temperatur innerhalb des plastischen Erstarrungsbereichs des Umhüllungsmaterials so variiert werden, daß beispielsweise eine nahezu flüssige, auf jeden Fall aber noch fließfähige Masse erhalten wird bis hin zu nicht mehr fließfähigen Massen, die lediglich noch unter äußerer Krafteinwirkung eine gewisse plastische Verformbarkeit zeigen. Zwischen diesen beiden Erscheinungsformen zeigt die Masse aus Umhüllung und Feststoffpartikeln ein "pastöses" Verhalten.

Im Anschluß an das Abkühlen wird das Gemisch aus Feststoffpartikeln und Umhüllungsmasse einer Granulierung unterzogen. Hierzu bieten sich in der Regel alle gängigen Granulierungsverfahren an. Das Granulierungsverfahren wird vorteilhafterweise so gewählt, daß die Granulate den geplanten Einsatz der umhüllten Feststoffpartikel ohne weitere Bearbeitungsstufe erlauben. Für den im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Einsatz der umhüllten Feststoffpartikel in Reinigungsmitteln, werden die Granulate dabei auf eine Teilchengröße von höchstens bis zu etwa 2 mm, bevorzugt auf einen darunterliegenden Wert, beispielsweise 1,5 mm oder 1 mm, granuliert. Für bestimmte Anwendungen können auch noch geringere Teilchendurch-

grenze der Teilchengröße wird dabei durch die Mindestgröße der umhüllten Feststoffpartikel zuzüglich der Dicke der Umhüllung bestimmt. Bevorzugte Teilchendurchmesser für die Granulate liegen daher im Bereich von etwa einem Millimeter oder etwas darunter, beispielsweise in einem Bereich von etwa 0,5 mm bis 1 mm.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die plastisch erstarrte Masse aus Feststoffpartikeln und Umhüllungsmaterial einem Siebgranulierungsverfahren unterzogen. Bevorzugte Siebe weisen dabei eine Maschenweiten im Rahmen der oben angegebenen maximalen Teilchendurchmesser für das Granulat von bis zu höchstens etwa 2 mm auf.

In der Regel enthält ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenes Granulat Korn aus umhüllten Feststoffpartikeln mehr als einen Feststoffpartikel. Im Unterschied zu den Eingangs beschriebenen Methoden, bei denen die Partikel in der Regel einzeln mit einer Umhüllung versehen werden, weist das erfindungsgemäße Verfahren einen entscheidenden Vorteil auf. Während bei den herkömmlich umhüllten Feststoffpartikeln eine unvollständige Umhüllung das gesamte Partikel unbrauchbar macht, führt eine Unregelmäßigkeit, beispielsweise ein Riß in der Umhüllung der erfindungsgemäßen Granulatkörner lediglich zur Unbrauchbarkeit des jeweiligen im Einwirkungsbereich der Unregelmäßigkeit liegenden Feststoffpartikel im betroffenen Bereich des Granulatkorns. Feststoffpartikel, die beispielsweise weiter im inneren des Granulatkorns oder auf eine gegenüberliegenden Seite des Risses liegen, sind von dieser Einwirkung in der Regel nicht betroffen. Das erfindungsgemäße Verfahren führt damit im Vergleich zu konventionellen Beschichtungsverfahren zu einer größeren Anzahl vollständig umhüllter Teilchen und damit zu einer verbesserten Abschirmung der Feststoffpartikel gegenüber äußeren Einflüssen.

Gegenstand der Erfindung sind damit auch umhüllte Feststoffpartikel, erhältlich indem Feststoffpartikel in der Schmelze eines bei Raumtemperatur festen, nicht wasserlöslichen Stoffes (Umhüllung), der einen plastischen Erstarrungsbereich aufweist, dispergiert werden, die Dispersion abgekühlt wird, und bei einer Temperatur im plastischen Erstarrungsbereich der Umhüllung liegt, granuliert wird, wobei die Feststoffpartikel einen Teilchendurchmesser von mindestens 0,05 mm, insbesondere mindestens 0,1 mm, aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Feststoffpartikel zeichnen sich dadurch aus, daß sie in Wasser bei einer Temperatur von bis zu 6°C unter dem Einsetzen des Schmelzbereichs der Umhüllung nach 10 Minuten weniger als 30 Gew.-% der Feststoffpartikel freisetzen. Der Begriff "freisetzen" bezieht sich dabei auf alle Vorgänge, die zum Nachweis des Feststoffs im Wasser führen, insbesondere auf die Auflösung der Feststoffpartikel im Wasser.

In Fällen, in denen ein besonders empfindliches Material eingebettet werden soll, beispielsweise ein besonders wasserempfindliches Material, können im Anschluß an die Umhüllung des Materials durch Schmelzeinbettung noch ein oder mehrere weitere Umhüllungsschritte folgen. Dies können beispielsweise weitere Schmelzeinbettungsschritte sein, wobei die Einbettungstemperatur unterhalb des Schmelzbereichs der zuerst aufgetragenen Umhüllung liegen sollte. Es kann sich bei den weiteren Umhüllungsschritten jedoch genauso gut um Coating-Verfahren handeln, bei dem die nach Schmelzeinbettung und Granulierung vorliegenden umhüllten Feststoffpartikel einzeln mit einer oder mehreren weiteren Umhüllungen versehen werden.

Es kann beispielsweise vorteilhaft sein, wenn die umhüll-



mindestens einer zweiten Umhüllung aus einem Cellulosederivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Cellulosederivaten umhüllt werden. Besonders geeignet ist hierzu die Methylhydroxyethylcellulose (Tylose® MH 50, Henkel, Düsseldorf). Gegebenenfalls kann auf die mindestens eine zweite Umhüllung noch mindestens eine weitere, beispielsweise eine dritte, Umhüllung aufgetragen werden. Vorteilhaftige Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn beispielsweise als dritte Umhüllung eine weitere Paraffinschicht aufgetragen wird, deren Schmelzbereich unterhalb des Schmelzbereichs der ersten Umhüllung liegt, beispielsweise bei etwa 28 bis etwa 30°C.

Die erfindungsgemäßen Granulate können in beliebigen Reinigungsmitteln, beispielsweise in Waschmitteln, in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, in maschinellen Geschirrspülmitteln oder in Handgeschirrspülmitteln eingesetzt werden. Die Reinigungsmittel können dabei als Feststoffe, beispielsweise als Pulver oder als Granulate, vorliegen, die erfindungsgemäßen umhüllten Feststoffpartikel können jedoch auch in flüssigen Reinigungsmitteln eingesetzt werden, die sowohl wasserhaltig als auch wasserfrei sein können.

Gegenstand der Erfindung ist damit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen umhüllten Feststoffpartikel, in Reinigungsmitteln, insbesondere in Waschmitteln, Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, maschinellen Geschirrspülmitteln oder Handgeschirrspülmitteln.

Die Reinigungsmittel, in denen die umhüllten Feststoffpartikel eingesetzt werden, können in der Regel (insofern die umhüllten Feststoffpartikel nicht selbst ein Element aus dieser Gruppe darstellen) beispielsweise Verbindungen der Gruppe der anionischen Tenside enthalten. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxyethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Sulfotriglycerin, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisothionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Acyllactinate, Acyloligoglycosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Sojabasis) oder Alkyl(ether)phosphate oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Ebenfalls zusammen mit den erfindungsgemäßen umhüllten Feststoffpartikeln einsetzbar sind nichtionische Tenside. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyalkylenether, vorzugsweise mit Ethylen- oder Propylenoxideinheiten, Alkylphenolpolyalkylenether, vorzugsweise mit Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten, Fettsäurepolyalkylenester, vorzugsweise mit Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten, Fettsäureamidpolyalkylenether, vorzugsweise mit Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten, Fettaminpolyalkylenether, vorzugsweise mit Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten, alkoxyliertes Triglycerin, vorzugsweise mit Ethylenoxid- oder Propylenoxid alkoxyliert, Alk(en)yloligoglucoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Protein-Fettsäurekondensate, Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbate. Sofern die nichtionischen Tenside Polyalkylenetherketten enthalten, können sie eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen.

Die erfindungsgemäß umhüllten Feststoffpartikel können beispielsweise auch zusammen mit sogenanntem Waschalkali eingesetzt werden. Unter Waschalkali wird beispielsweise amorphes Alkalisilikat, insbesondere Natriummetasilikat der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von etwa 1 : 0,8 bis 1 : 1,3, vorzugsweise etwa 1 : 1, verstanden, das in der

Regel in wasserfreier Form eingesetzt wird. Neben dem Metasilikat oder anstatt des Metasilikats ist auch wasserfreies Akalicarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, geeignet.

Ebenfalls zusammen mit den erfindungsgemäßen umhüllten Feststoffpartikeln einsetzbar sind Sequestrierungsmittel. Typische Sequestrierungsmittel sind solche aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphorsäuren. Zu den Aminopolycarbonsäuren zählen beispielsweise Nitrotrietessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriamin-tetraessigsäure sowie deren höhere Homologen. Geeignete Polyphosphonsäuren sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und deren höhere Homologen, wie Diethylentetramintetra(methylenphosphonsäure). Die vorstehend genannten Säuren kommen üblicherweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere der Natrium- bzw. Kaliumsalze zur Anwendung. Zu den geeigneten Sequestrierungsmitteln gehören ferner monomere Polycarbonsäuren bzw. Hydroxypolycarbonsäuren, insbesondere in Form der Alkalisalze, beispielsweise Natriumcitrat und/oder Natriumgluconat.

Ebenfalls als Sequestrierungsmittel einsetzbar (häufig auch als Co-Builder bezeichnet) sind homopolymere und/oder copolymere Carbonsäuren beziehungsweise deren Alkalisalze, wobei die Natrium- oder Kaliumsalze bevorzugt sind. Als besonders geeignet erwiesen haben sich polymere Carboxylate beziehungsweise polymere Carbonsäuren mit einer relativen Molmasse von mindestens 350, in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere in Form der Natrium- und/oder Kaliumsalze, erwiesen, beispielsweise Polyacrylate, Polyhydroxyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise solche aus 50 bis 70 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure, wie sie beispielsweise in der EP-A 0 022 551 charakterisiert werden. Die relative Molmasse der Homopolymeren liegt dabei im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen etwa 2000 und etwa 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000 bezogen auf freie Säure. Ebenfalls geeignete Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, beispielsweise Vinylmethylether, Vinylenestern, Ethylen, Propylen und/oder Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als polymere Carboxylate bzw. Carbonsäuren können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze so wie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkoholderivat oder ein Kohlehydrat enthalten. Ebenfalls brauchbar sind Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-A 4,144,226 und US-A 4,146,495 beschrieben sind und durch Polymerisation von Estern der Glykolsäure, Einführung stabiler terminaler Endgruppen und Verseifung zu den jeweiligen Natrium- oder Kaliumsalzen erhalten werden. Geeignet sind ferner polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und Disproportionierung des Polymeren nach Canizzaro mittels starker Alkalien erhalten werden. Sie sind im wesentlichen aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten bzw. Acroleineinheiten aufgebaut.

Ebenfalls zusammen mit den erfindungsgemäßen, umhüllten Feststoffpartikeln einsetzbar sind beispielsweise kationische Tenside oder amphotere Tenside.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele erläutert, die jedoch nicht als Beschränkung der Erfindung zu verstehen sind.



## Beispiele

## Beispiel 1

## Einbettung von DICA

Dichlorisocyanursäure (DICA) wurde gemäß der folgenden Rezeptur in Paraffin eingebettet:

DICA	35 Gew.-%
Tylose MH 50	15 Gew.-%
Paraffin	50 Gew.-%

## Beispiel 2

## Einbettung von Natriumcarbonat

Natriumcarbonat	50 Gew.-%
Fettalkoholsulfat C <sub>12-18</sub>	2,5 Gew.-%
Paraffin	47,5 Gew.-%

## Beispiel 3

## Einbettung von Natriumhydrogensulfat

Natriumhydrogensulfat	40 Gew.-%
wasserlöslicher Celluloseether	10 Gew.-%
Fettalkoholsulfat C <sub>12-18</sub>	2,5 Gew.-%
Paraffin	47,5 Gew.-%

## Beispiel 4

## Einbettung und Freisetzung von TAED

Kristallines TAED mit einem durchschnittlichen Kristalldurchmesser von 0,1 mm (bestimmt durch Siebanalyse) wurde in Paraffin mit einem Schmelzbereich von etwa 51 bis 53°C (schnittfähiges Paraffin, Fa. Merck, Darmstadt) eingebettet. Hierzu wurde jeweils ein Gewichtsteil TAED mit einem Gewichtsteil Paraffin bei 55°C vermischt und nach dem Abkühlen auf eine Temperatur von 48°C siebgranuliert (Maschenweite 1 mm).

Das so erhaltene Granulat wurde in eine Tensidlösung eingebracht, die (in g/l)

0,2 Natrium-C <sub>12-18</sub> -Alkylcarboxylat	
0,8 Natrium-C <sub>14-16</sub> -Alkylbenzolsulfonat	
0,16 Natrium-C <sub>14-16</sub> -Fettalkoholsulfat	50
0,03 C <sub>12-18</sub> -Fettalkohol mit 5 Ethylenoxideinheiten	
0,16 Natriumcarbonat	
1,06 Zeolith A	
0,29 Natriumsilikat	
0,58 Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	55
0,02 optische Aufheller	
0,08 Phosphonat	
0,02 NaOH (50%ig)	
0,02 Natriumsulfat	
1,02 Natriumperboratmonohydrat	60
enthält.	

Das umhüllte TAED Granulat wurde dabei in einer Menge von 1 g/l Tensidlösung eingesetzt.

Im Anschluß wurde die freigesetzte Menge an TAED bei unterschiedlichen Temperaturen über eine Peressigsäuretitration iodometrisch bestimmt.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 1-3 dargestellt.

Schmelzbereichs des verwendeten Umhüllungsmaterials selbst nach 10 Minuten nur ein vergleichsweise geringer Anteil an TAED in Lösung gegangen ist.

Abb. 2 zeigt, daß bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzbereichs des Umhüllungsmaterials innerhalb einer Minute der eingeschlossene Feststoff (TAED) zu etwa 80% in Lösung geht.

Abb. 3 zeigt, daß die Teilchengröße der eingesetzten Feststoffpartikel von entscheidendem Einfluß auf die Freisetzungsgeschwindigkeit ist. Wird anstelle des kristallinen TAED ein fein gemahlene Produkt eingesetzt, so bildet sich nach dem Schmelzen des Umhüllungsmaterials (ohne zugesetztes Additiv) ein zäher, plastischer Körper aus Paraffin und teilgelöstem TAED, der das TAED kaum mehr freigibt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung umhüllter Feststoffpartikel, bei dem die Feststoffpartikel in der Schmelze eines bei Raumtemperatur festen, weitgehend wasserunlöslichen Stoffes (Umhüllung), der einen plastischen Erstarrungsbereich aufweist, dispergiert werden, die Dispersion abgekühlt, und bei einer Temperatur, die im plastischen Erstarrungsbereich der Umhüllung liegt, granuliert wird, wobei die Feststoffpartikel eine Teilchengröße von mindestens 0,05 mm, insbesondere mindestens 0,1 mm, aufweisen.

2. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung einen Schmelzbereich von 45°C bis 75°C aufweist.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 55°C enthält.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffpartikel aus der Gruppe der Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Tenside und/oder Duftstoffe ausgewählt sind.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Feststoffpartikel TAED-Partikel eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffpartikel in kristalliner Form vorliegen.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulierung durch ein Sieb mit einer Maschenweite von höchstens 2 mm erfolgt.

8. Umhüllte Feststoffpartikel, erhältlich, indem Feststoffpartikel in der Schmelze eines bei Raumtemperatur festen, nicht wasserlöslichen Stoffes (Umhüllung), der einen plastischen Erstarrungsbereich aufweist, dispergiert werden, die Dispersion abgekühlt wird, und bei einer Temperatur, die im plastischen Erstarrungsbereich der Umhüllung liegt, granuliert wird, wobei die Feststoffpartikel einen Teilchendurchmesser von mindestens 0,05 mm, insbesondere mindestens 0,1 mm, aufweisen.

9. Umhüllte Feststoffpartikel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Wasser bei einer Temperatur von bis zu 6°C unterhalb des Beginns des Schmelzbereichs der Umhüllung nach 10 Minuten weniger als 30 Gew.-% der Feststoffpartikel freisetzen.

10. Verwendung umhüllter Feststoffpartikel nach einem der Ansprüche 8 oder 9, in Reinigungsmitteln, insbesondere in Waschmitteln, Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, maschinellen Geschirrspülmitteln

oder Handgeschirrspülmitteln.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

--

65

Löslichkeit von kristallinem TAED - Paraffin 51-53 °C bei 55 °C

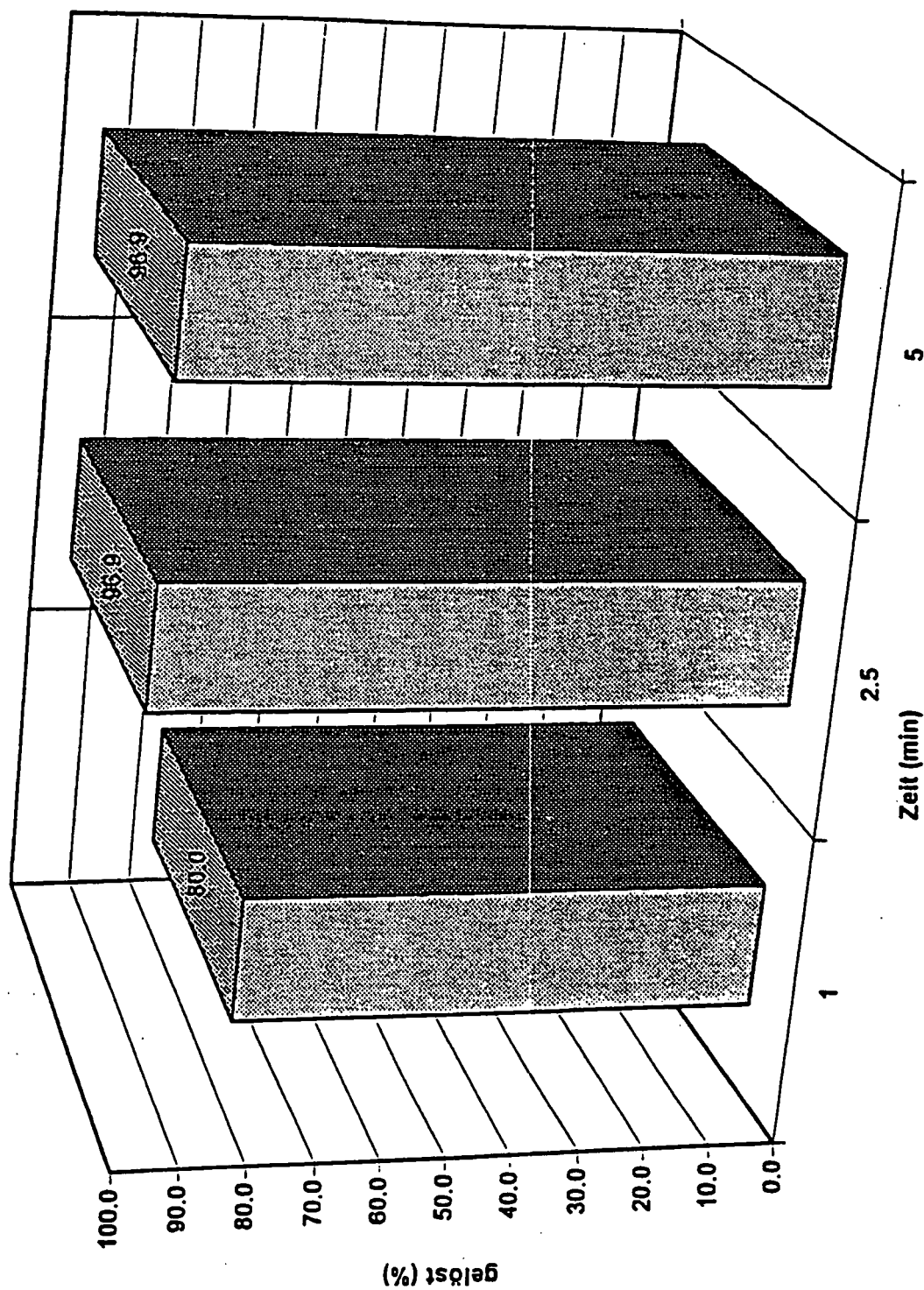


Abbildung 2

Temperaturabhängige Löslichkeit von TAED <0.1mm - Dea Paraffin DEP 5665 B (1:1)

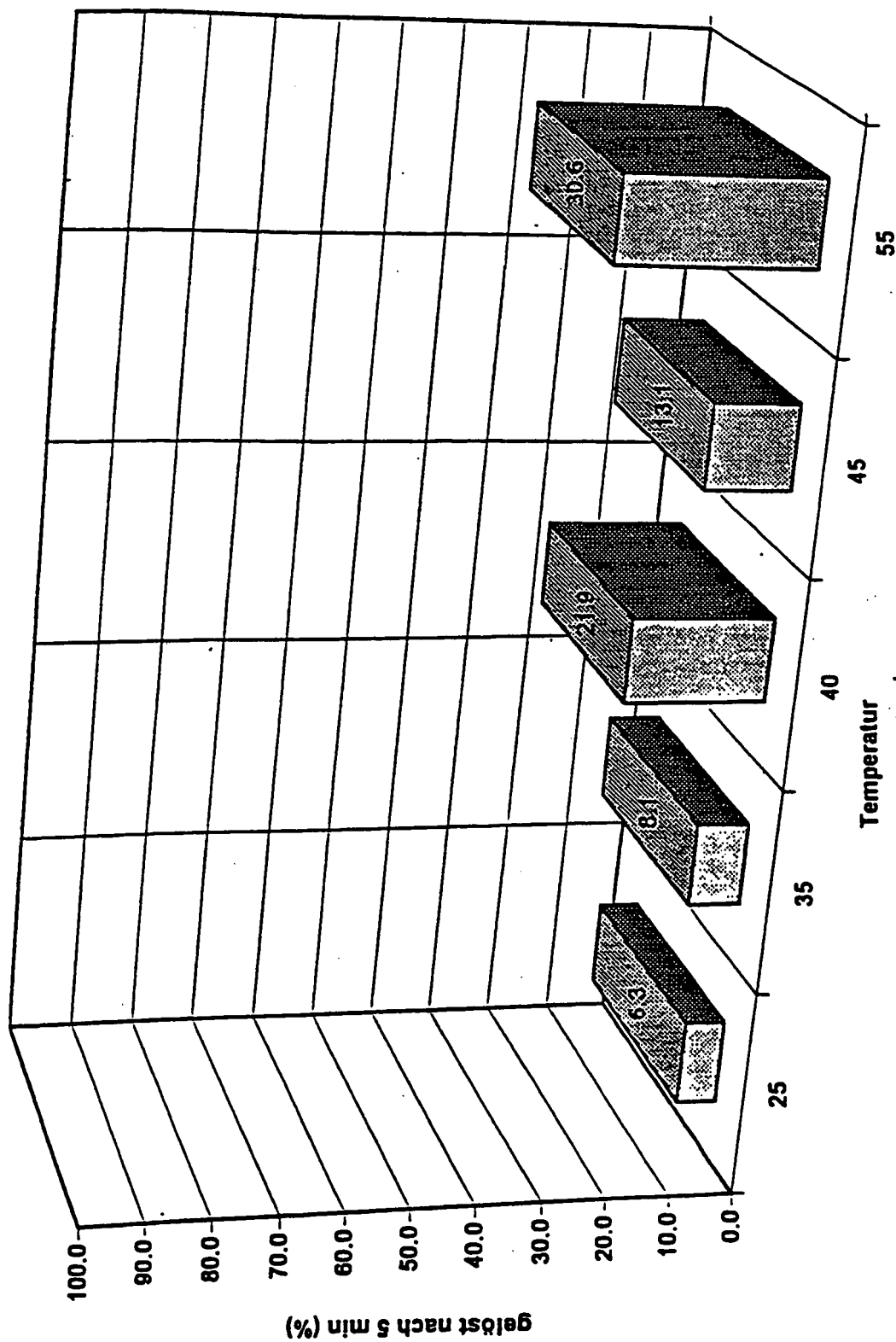


Abbildung 3

Temperaturabhängige Löslichkeit von kristallinem TAED - Paraffin 51-53 °C Merck (1:1)

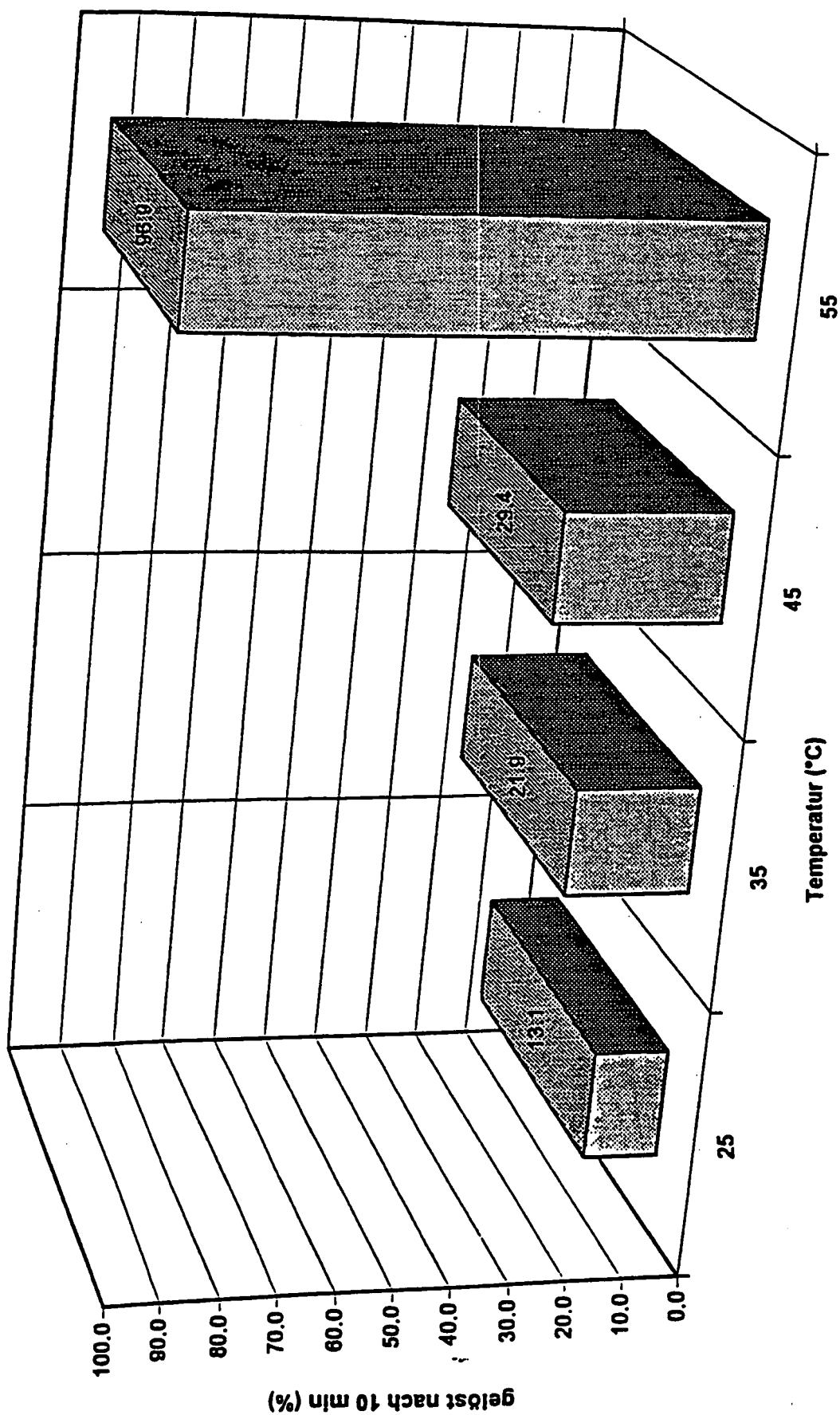


Abbildung 1